



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 08 J
C 08 L

9/14
23/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

636 112

<p>⑳ Gesuchsnummer: 8668/78</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 15.08.1978</p> <p>③① Priorität(en): 15.08.1977 JP 52-97588 03.10.1977 JP 52-117894</p> <p>㉔ Patent erteilt: 13.05.1983</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 13.05.1983</p>	<p>⑦③ Inhaber: Asahi-Dow Limited, Tokyo (JP)</p> <p>⑦② Erfinder: Hiroshi Shimizu, Suzuka-shi/Mie (JP) Hiroshi Sato, Suzuka-shi/Mie (JP) Nobuo Miura, Suzuka-shi/Mie (JP) Shuzo Inada, Yokkaichi-shi/Mie (JP)</p> <p>⑦④ Vertreter: Bovard AG, Bern 25</p>
---	--

⑤④ **Feinteiliges geschäumtes Harzmaterial.**

⑤⑦ Aufgeschäumte Teilchen aus einem vernetzten Polyolefin-Harz, wobei jedes Teilchen einheitlich kugelförmig ist und einen mittleren Durchmesser von 1,4 bis 5,5 mm, ein mittleres Schäumungsverhältnis von 18 bis 37 und einen Zusammendrückungskoeffizienten von $1,6 \times 10^{-3}$ bis $4,0 \times 10^{-3}$ besitzt, werden durch 2-stufige Schäumungsoperationen hergestellt.

Sie eignen sich für verschiedene Zwecke, z.B. für Filtermaterial, Polster-Füllstoffe und insbesondere für die Herstellung von Formteilen mit verengten Bereichen, wobei ausgezeichnete Formstücke entstehen, die eine glatte Oberfläche ohne Mängel an Eck- oder Randteilen besitzen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Feinteiliges Harzmaterial, bestehend aus geschäumten Teilchen aus vernetztem Polyolefinharz, die im wesentlichen kugelförmig, elastisch und federnd, rieselfähig und freifliessend, gleichmässig in der Teilchengrösse und in Hohlformen formbar sind, wobei jedes Teilchen eine Struktur aufweist, die im wesentlichen aus geschlossenen Zellen ohne Zwischenräume besteht, und die Teilchen eine mittlere Grösse von 1,4 bis 5,5 mm, ein mittleres Schäumungsverhältnis von 18 bis 37, bezogen auf das ursprüngliche Volumen der nicht geschäumten Harzteilechen, und einen Zusammendrückungskoeffizienten von $1,6 \times 10^{-3}$ bis $4,0 \times 10^{-3}$ haben, bestimmt nach der Formel $S/(R \times F)$, worin S die Gesamtenergie für die Zusammendrückung unter einem Druck von 10 N/cm², R das mittlere Schäumungsverhältnis und F das Fließvermögen der geschäumten Teilchen aus vernetztem Polyolefinharz ist.

2. Feinteiliges Harzmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyolefinharz Polyäthylen ist.

3. Feinteiliges Harzmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyäthylen ein Polyäthylen von niedriger Dichte von 0,910 bis 0,930 g/cm³ ist.

4. Feinteiliges Harzmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Teilchengrösse im Bereich von 2,0 bis 4,5 mm, das mittlere Schäumungsverhältnis im Bereich von 23 bis 32 und der Zusammendrückungskoeffizient im Bereich von $2,2 \times 10^{-3}$ bis $3,6 \times 10^{-3}$ liegen.

5. Verfahren zur Herstellung von feinteiligem Harzmaterial, bestehend aus geschäumten Teilchen aus vernetztem Polyolefinharz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zuerst Teilchen aus einem vernetzten Polyolefinharz, die ein Treibmittel enthalten, bis zu einem mittleren Schäumungsverhältnis von 3 bis 9 verschäumt, den in dieser Weise vorgeschäumten Teilchen Schäumfähigkeit verleiht und die vorgeschäumten Teilchen weiter bis zu einem mittleren Schäumungsverhältnis von 18 bis 37 verschäumt, wobei das mittlere Schäumungsverhältnis auf das ursprüngliche Volumen der nicht verschäumten Harzteilechen bezogen ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man den vorgeschäumten Teilchen Schäumfähigkeit verleiht, indem man die vorgeschäumten Teilchen mit einem anorganischen Gas, das hauptsächlich aus Stickstoff besteht, unter Druck imprägniert.

7. Verwendung von feinteiligem Harzmaterial nach Anspruch 1 zur Herstellung von Formteilen, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung von Formteilen mit einem mittleren Raumgewicht von 0,12 – 0,028 g/cm³ und einer Stauchhärte pro g/cm³ bei 25 % Zusammendrückung von 140 – 180 n/cm², deren Oberfläche im wesentlichen glatt ohne Fehlstellen an den Ecken und Kanten, selbst an schmalen Teilen ist, und die aus verschäumten Teilchen aus vernetztem Polyolefinharz bestehen, die zusammenhängend und innig miteinander verklebt sind, dem feinteiligen Harzmaterial nach Anspruch 1 Schäumfähigkeit verleiht und das erhaltene Material dann unter Hitzeeinwirkung in einer Hohlform formt.

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man den geschäumten Teilchen des feinteiligen Harzmaterials Schäumfähigkeit verleiht, indem man sie auf 40–80 % ihres ursprünglichen Volumens zusammendrückt, die Teilchen dann im zusammengedrückten Zustand in eine Hohlform füllt, die die Teilchen einschliesst, jedoch nicht dicht abgeschlossen ist, und die Formgebung dann unter Hitzeeinwirkung vornimmt.

ses feinteiligen Harzmaterials und auf dessen Verwendung zur Herstellung von Formteilen.

Schaumstoffteilchen aus einem vernetzten Polyolefinharz werden zur Zeit in erster Linie zur Herstellung von Formteilen oder Polstermaterialien verwendet. In neuerer Zeit werden sie als Füllmaterial für ausgestopfte Teile oder für Kissen oder Polster verwendet. Ferner lässt man die Schaumstoffteilchen in grosser Menge in einer Lösung schwimmen, wodurch sie die gelösten Stoffe auf ihrer Oberfläche absorbieren, wodurch der gelöste Stoff vom Lösungsmittel abgetrennt wird. Nach Gewinnung des an den Schaumstoffteilchen absorbierten gelösten Stoffs werden die Schaumstoffteilchen für die Wiederverwendung regeneriert. Die verschiedensten Anwendungen einschliesslich der vorstehend genannten Filtration sind zur Zeit in der Entwicklung.

Es ist bekannt, Schaumstoffteilchen aus einem vernetzten Polyolefinharz aus einem als Grundharz dienenden Polyolefinharz herzustellen, beispielsweise aus der JP-OS 26 435/1972. Es ist ferner bekannt, Formteile durch Einfüllen dieser Schaumstoffteilchen in einen Formhohlraum und Erhitzen herzustellen, wobei Formteile, die der Form des Hohlrums entsprechen, erhalten werden. Dieses Verfahren wird in der US-PS 3 504 068 und in den JP-AS 34 391/1973 und 22 951/1976 beschrieben.

Die nach bekannten Verfahren hergestellten Schaumstoffteilchen weisen Nachteile auf, z.B. Unterschiede im Auftrieb oder in der Schwimmfähigkeit, Unterschiede in der Absorption von gelösten Stoffen zwischen den Teilchen oder Verlust des Filtervermögens durch ungleichmässige Deformierung der Teilchen unter Druck bei Verwendung in Filtermaterialien und örtliche Deformierung im Verlauf der Zeit bei Verwendung als Füllmaterial in ausgestopften Formteilen. Aus diesem Grunde sind die Anwendungen auf diesem Gebiet weniger fortgeschritten. Wenn ferner Formteile aus den bekannten Schaumstoffteilchen hergestellt werden sollen, ist die Verschmelzung zwischen den Teilchen in den inneren Teilen von dickeren Formteilen schlecht, während Fehlstellen an den Ecken oder Kanten von Formteilen von geringerer Dicke vorhanden sind. Ferner ist es völlig unmöglich, die Pressdauer für die Herstellung dieser Formteile zu verkürzen.

Gegenstand der Erfindung ist das im Patentanspruch 1 definierte, feinteilige Harzmaterial.

Die Schaumstoffteilchen des erfindungsgemässen Harzmaterials sind beispielsweise als Filtermaterialien mit ausgezeichnetem Filtrationsvermögen, günstiger Druckverformung sowie gutem Absorptionsvermögen für gelöste Stoffe geeignet, weisen ausreichende Haltbarkeit für häufige Wiederverwendungen auf und ermöglichen leichte Isolierung und Abtrennung der gelösten Stoffe, wenn sie beispielsweise in Filtrationsmaschinen verwendet werden, in denen gelöste Stoffe aus dem Lösungsmittel durch einfache Berührung zwischen der Lösung und den Teilchen, d.h. durch Absorption der gelösten Stoffe aus der Lösung auf der Oberfläche der Teilchen abgetrennt werden.

Die beschriebenen Schaumstoffteilchen eignen sich als Füllmaterialien für Kissen und Polstermaterialien mit ausgezeichneter Anpassung an den menschlichen Körper ohne das Gefühl der Unbehaglichkeit sowie als Füllmaterialien für ausgestopfte Formteile, die nicht schrumpfen oder sich im Verlauf der Zeit teilweise deformieren.

Das erfindungsgemässe feinteilige Harzmaterial kann nach einem Verfahren, das wirksamer ist als alle bekannten Verfahren, bei verkürzter Pressdauer zu Formteilen verarbeitet werden, die selbst in ihren dünneren Teilen ausreichendes Polsterungsvermögen bei ausgezeichneter Reproduzierbarkeit der Form an den Ecken- oder Randteilen des Formteils aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist das im Patentanspruch 5 definierte Verfahren zur Herstellung des vorstehend beschriebenen, neuen, feinteiligen Harzmaterials.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die im Patentanspruch

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein feinteiliges Harzmaterial, das aus geschäumten Teilchen eines vernetzten Polyolefinharzes besteht, auf ein Verfahren zur Herstellung die-

7 definierte Verwendung des beschriebenen Harzmaterials zur Herstellung von Formteilen.

Dieses Verfahren ist wirksamer durchführbar als bekannte Verfahren und ermöglicht die Herstellung von Produkten mit verbesserten Eigenschaften.

Die beschriebenen Schaumstoffteilchen des erfindungsgemässen feinteiligen Harzmaterials müssen die folgenden Voraussetzungen erfüllen:

a) Sie müssen kugelförmig sein und im wesentlichen gleichmässige Grösse aufweisen.

b) Ihre mittlere Grösse im Bereich von 1,4 bis 5,5 mm ist entscheidend wichtig.

c) Jedes Teilchen ist innen mit einer Anzahl von geschlossenen Zellen ausgefüllt und frei von Zwischenräumen.

d) Das mittlere Schäumungsverhältnis der Teilchen, bezogen auf das Volumen der als Ausgangsmaterial verwendeten, nicht geschäumten Harzteilchen, im Bereich von 18 bis 37 ist entscheidend wichtig.

e) Der Zusammendrückungskoeffizient der Teilchen im Bereich von $1,6 \times 10^{-3}$ bis $4,0 \times 10^{-3}$ ist entscheidend wichtig.

Der Erfindung liegt die Feststellung zu Grunde, dass die vorstehenden Bedingungen (a) bis (e) in Kombination wichtig sind, um den ausgezeichneten Effekt der Erfindung zu erzielen. Eine Festlegung auf eine Theorie ist nicht beabsichtigt, jedoch wird angenommen, dass diese Parameter aus den folgenden Gründen notwendig sind: Wenn die Teilchen nicht die unter (a) geforderte gleichmässige Grösse haben, trennen sie sich während des Förderns mit Luft in verschiedene Grössenklassen, wodurch die Varianzbreite grösser wird. Die Bedingungen (b), (c) und (d) sind die Mindestvoraussetzungen, die notwendig sind, damit der Wert von (e) in den bestimmten Bereich fällt. Wenn jedoch die Bedingungen (b), (c) und (d) erfüllt sind, folgt hieraus nicht unbedingt, dass der Wert von (e) in den vorgeschriebenen Bereich fällt. Der Parameter (e) ist somit ein Faktor, der die Struktur der geschäumten Teilchen darstellt und bisher nicht geklärt worden ist. Nachstehend sei ausführlich auf die Funktion des Zusammendrückungskoeffizienten (e) eingegangen. Die Teilchen mit einem Zusammendrückungskoeffizienten von weniger als $1,6 \times 10^{-3}$ bilden während des Einfüllens in einen Hohlraum zwangsläufig Teilchenbrücken, wodurch das erhaltene geformte Produkt am dünnwandigen Teil einen nicht ausgefüllten Raum enthält und die Reproduzierbarkeit der Form an den Eck- oder Kantenteilen des geformten Produkts verschlechtert wird. Ferner ist bei einem geformten Produkt, das aus diesen Teilchen hergestellt wird, die Festigkeit der Verschmelzung zwischen den inneren Teilen an den dicken Wandteilen schlechter, so dass keine guten Formteile mit hohem Polsterungsvermögen erhalten werden. Andererseits besteht bei Teilchen mit einem über $4,0 \times 10^{-3}$ liegenden Wert die Neigung, dass die Teilchen in der Nähe der Oberfläche des Formteils verschmolzen sind, während die Schäumung der inneren Teilchen verzögert wird, wodurch sich für das erhaltene Formteil Nachteile, z.B. darin gebildete Hohlräume, ungünstige Veränderungen der Festigkeit der Verschmelzung zwischen den inneren Teilen oder Schrumpfung nach der Abkühlung des Formteils, ergeben. Ferner erweisen sich die Teilchen mit einem Zusammendrückungskoeffizienten im Bereich von $1,6 \times 10^{-3}$ bis $4,0 \times 10^{-3}$ als vorteilhafter, weil das Pressen selbst bei einer verhältnismässig niedrigen Temperatur während des Heisspressens in kurzer Zeit beendet sein kann, so dass eine Verkürzung der Pressdauer möglich ist.

Um gleichzeitig wirtschaftlich befriedigende Ergebnisse zu erzielen, haben die Schaumstoffteilchen gemäss der Erfindung vorzugsweise einen mittleren Teilchendurchmesser von 2 bis 4,5 mm, ein mittleres Ausschäumungsverhältnis von 23 bis 32 und einen Zusammendrückungskoeffizienten von $2,2 \times 10^{-3}$ bis $3,6 \times 10^{-3}$. Unter Verwendung dieser Teilchen ist es möglich, Formteile mit komplizierter Form beispielsweise mit einem

dünnen Teil von 3 bis 6 mm, bei ausgezeichneter Wiedergabe der gewünschten Form des Formhohlraums herzustellen.

Der wahre Mechanismus, nach dem der Zusammendrückungskoeffizient sich auf die Formgebung in einer Hohlform auswirkt, muss noch geklärt werden. Die vorstehenden Ergebnisse lassen darauf schliessen, dass die geschäumten Teilchen zum Zeitpunkt des Einfüllens in eine Hohlform selbst in einem engen Raum durch ausreichende Deformierung der Teilchen unter Druck eng gepackt sein müssen. Ferner müssen die Teilchen während der Formgebung unter der Einwirkung von Wärme unter dem verhältnismässig niedrigen Druck des zum Erhitzen verwendeten Dampfes ausreichend deformiert werden, wodurch Zwischenräume zwischen den Teilchen, die den Durchgang des Wasserdampfes tief in den Hohlraum der Form ermöglichen, gebildet werden und gleichzeitige Ausdehnung der geschäumten Teilchen bewirkt wird. Der Zusammendrückungskoeffizient selbst ist somit das eigentliche Kriterium der ausgeschäumten Teilchen für die Ausbildung einer ausreichenden Deformierung unter einer bestimmten äusseren Kraft.

Das Herstellungsverfahren gemäss der Erfindung ist durch die zweistufige Schäumung gekennzeichnet, nämlich (A) die primäre Schäumung, bei der die Teilchen aus vernetztem Polyolefinharz zuerst bis zu einem Schäumungsverhältnis von etwa 3 bis 9 geschäumt werden, und (B) die sekundäre Schäumung, bei der die vorgeschäumten Teilchen, nachdem ihnen Schäumbarkeit verliehen worden ist, bis zu einem Schäumungsverhältnis von 18 bis 37, bezogen auf das ursprüngliche Volumen des nicht ausgeschäumten Harzes, weiter geschäumt werden. Hierdurch ergibt sich ein grosstechnisch durchführbares wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von stark geschäumten Teilchen aus einem vernetzten Polyolefinharz mit einem Schäumungsverhältnis von 18 bis 37. Bei den bekannten Verfahren war es schwierig, die Schäumungsbedingungen beispielsweise für die Beherrschung der zwangsläufig selbst bei der gleichen Produktionscharge eintretenden Varianz oder Streuung des Schäumungsverhältnisses der hergestellten Teilchen festzusetzen. Das Verfahren gemäss der Erfindung ermöglicht die Herstellung von Schaumstoffteilchen mit den vorstehend genannten Eigenschaften durch gleichbleibendes Schäumen bis zu Grössen von nur 1,4 bis 5,5 mm bei einem Verschäumungsverhältnis von 18 bis 37, das bisher schwierig erreichbar war, und ferner gleichmässiges Verschäumen in einer solchen Weise, dass der Zusammendrückungskoeffizient der verschäumten Teilchen im Bereich von $1,6 \times 10^{-3}$ bis $4,0 \times 10^{-3}$ liegt.

Wenn beim primären Schäumen (A) das Schäumungsverhältnis kleiner ist als 3, ist vor der Verleihung der Schäumbarkeit in der anschliessenden Stufe eine zu lange Zeit erforderlich, so dass das Verfahren unwirtschaftlich ist. Ferner weisen stark geschäumte Teilchen, die aus einem solchen niedrigen Schäumungsgrad erhalten werden, den Nachteil grösserer Varianzen oder Streubreiten auf. Angesichts der bereits genannten unerlässlichen Voraussetzung hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit und der Varianz liegt das Schäumungsverhältnis bei der primären Schäumung (A) zweckmässig im Bereich von 4 bis 7.

Der Grad der Schäumung der in der Stufe (A) geschäumten Teilchen zu den in der Stufe (B) geschäumten Teilchen wird zweckmässig in Abhängigkeit vom gewünschten Schäumungsverhältnis der in der Stufe (B) herzustellenden Teilchen gewählt. Vom Standpunkt der Erzielung einer möglichst geringen Varianz oder Streubreite und eines wirtschaftlich hohen Schäumungsgrades sollte das für jede der Stufen (A) und (B) zu wählende Schäumungsverhältnis nicht grösser sein als 9 bzw. 10 und vorzugsweise 3 bis 8 betragen.

Die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten geschäumten Teilchen aus vernetztem Polyolefinharz weisen eine aus geschlossenen Zellen bestehende Struktur auf, in der beispielsweise der Anteil der geschlossenen Zellen 85% oder mehr

beträgt und die Zellen eine Grösse haben, die 25 bis 400 Zellen/mm² entspricht.

Es scheint eine enge Beziehung zwischen der Art des vernetzten Polyolefinharzes und den erforderlichen Stufen des Verfahrens gemäss der Erfindung, bei dem zuerst ausgeschäumte Teilchen mit niedrigerem Schäumungsverhältnis und geringer Varianz oder Streuungsbreite gebildet werden und, nachdem den Teilchen genügend Schäumbarkeit verliehen worden ist, die Teilchen weiter zu gleichmässigen, stark geschäumten Teilchen weiter geschäumt werden, zu bestehen. Vernetzte Polyolefinharze vermögen gasförmige Materialien schlecht zurückzuhalten und sind von kristalliner Natur, so dass nur ein enger Temperaturbereich für die Schäumung verfügbar ist. Es ist daher schwierig, den Teilchen gleichmässig eine Schäumbarkeit zu verleihen, durch die die Schäumung auf das 10fache oder grössere Volumen in einem Arbeitsgang vervollständigt wird, und schwierig, die den Teilchen verliehene Schäumfähigkeit gleichmässig in eine Kraft zur Ausdehnung auf das zehnfache oder mehr umzuwandeln.

Überraschenderweise wird beim Verfahren gemäss der Erfindung ein bisher völlig unbekannter Zusammendrückungskoeffizient den hergestellten Schaumstoffteilchen aus vernetztem Polyolefinharz verliehen, die eine gleichmässige Verteilung sowie eine gleichmässige Grösse der Zellen aufweisen. Ferner ermöglicht das Verfahren gemäss der Erfindung die bisher als schwierig geltende Herstellung von stark geschäumten kleinen Teilchen aus vernetztem Polyolefinharz.

Zur Durchführung der primären Schäumung in der Stufe (A) oder zur Verleihung der Schäumfähigkeit in der Stufe (B) kann ein hauptsächlich aus Stickstoff, im allgemeinen aus Luft oder Stickstoff bestehendes anorganisches Gas oder ein flüchtiges organisches Treibmittel, z.B. ein Kohlenwasserstoff oder halogenierter Kohlenwasserstoff, der in den Teilchen enthalten ist (z.B. durch Imprägnieren unter Erhitzen unter Druck in die Teilchen eingearbeitet wird), verwendet werden, um ihnen Schäumfähigkeit zu verleihen, worauf sie geschäumt werden, um die gewünschte Ausdehnung zu erreichen. Vorzugsweise wird die primäre Schäumung in der Stufe (A) des Verfahrens gemäss der Erfindung durchgeführt, indem die Harzteilchen mit einem flüssigen organischen Treibmittel imprägniert werden, so dass das Treibmittel in den Teilchen enthalten ist, und die imprägnierten Teilchen dann durch Erhitzen geschäumt werden, wobei vorgeschäumte Teilchen erhalten werden. Ferner kann die Schäumfähigkeit den vorgeschäumten Teilchen in der abschliessenden Stufe (B) vorzugsweise verliehen werden, indem die vorgeschäumten Teilchen in einer aus einem anorganischen Gas bestehenden Atmosphäre unter hohem Druck (etwa 4,9 bar) und hoher Temperatur (z.B. etwa 80 °C) gehalten werden, wodurch das anorganische Gas in die Zellen der vorgeschäumten Teilchen gepresst wird, die dann durch Erhitzen geschäumt werden. Durch Anwendung der vorstehend beschriebenen verschiedenen Schäumungsmethoden für die Stufen (A) und (B) sind günstigere Ergebnisse erzielbar. Dies ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass in der Stufe (A) ein flüssiges organisches Treibmittel durch Imprägnierung tief in die Kernteile der starren Teilchen eingeführt wird, d.h. die Teilchen durchimprägniert werden, wodurch gleichmässiges Verschäumen möglich ist, während in der Stufe (B) das Verschäumen unter Bedingungen, die von Einflüssen der latenten Wärme usw. frei sind, vollendet wird.

Im Vergleich zu dem vorstehend beschriebenen Verfahren gemäss der Erfindung sind die bekannten Verfahren in der grosstechnischen Durchführung unbefriedigend. Beispielsweise treten bei grosstechnischem Betrieb, bei dem eine Anzahl von grossen Gefässen mit einem Fassungsvermögen von 20 m³ verwendet werden, die mit Rohrleitungen für den Transport der Grundharzteilchen und der geschäumten Teilchen durch Luft miteinander verbunden sind, mehrere Nachteile auf. Beispiels-

weise ergeben sich beim Abfüllen der geschäumten Teilchen in Säcke, die mit gleichen Gewichtsmengen der abgezogenen Teilchen gefüllt werden, grosse Volumenschwankungen, die Formteile mit Raumgewichten in einem weiten Bereich ergeben. Bei der Herstellung von Formteilen in einem System, in dem ein Vorratsbunker für die geschäumten Teilchen (oder ein Behälter, in dem die Schäumfähigkeit verliehen wird) und eine Hohlform mit einer Leitung verbunden sind, treten starke Schwankungen in der Dichte der geformten Produkte auf, so dass das gewünschte Polstervermögen nicht erzielt wird.

Im Gegensatz zu Polystyrolharzen kann im allgemeinen das im Polyolefinharz eingeschlossene gasförmige Material unter den Verschäumungsbedingungen nicht darin gehalten werden, vielmehr entweicht es in sehr kurzer Zeit daraus. Dieses Merkmal ist ferner von der Verteilung der gasförmigen Materialien in den Teilchen (z. B. von der Verteilung unter den Einzelteilchen oder der Verteilung längs der Querschnittsfläche jedes Teilchens) abhängig, so dass die gasförmigen Materialien möglichst gleichmässig durch geeignete Wahl der Bedingungen zur Durchdringung des Polyolefinharzes mit den gasförmigen Materialien und zum Verschäumen des Harzes verteilt werden müssen. Da andererseits Polyolefinharze kristallin sind, ist der Bereich der Temperaturen, bei denen die zum Verschäumen der Harzteilchen geeignete Viskosität optimal ist, sehr eng. Der Temperaturbereich kann durch Vernetzen der Polyolefinharze nicht nennenswert erweitert werden. Demgemäss kann das zum Verschäumen dienende Gas nicht wirksam ausgenutzt werden, wenn die Harze unter Bedingungen verschäumt werden, die im Vergleich zur Verschäumung von Polystyrolharzen sehr streng sind. Durch den genannten engen Bereich der Temperaturen ergeben sich nachteilige Auswirkungen auf die Verteilung der Verschäumung des Harzes, z.B. die Verteilung der Verschäumung auf die Teilchen und die Zellgrössenverteilung in jedem Teilchen.

Bei den vorstehend genannten bekannten Verfahren scheint diesen Erwägungen wenig Aufmerksamkeit gewidmet worden zu sein mit dem Ergebnis, dass Schwankungen in der Dichte und im Teilchenvolumen der erhaltenen geschäumten Teilchen durch Klassierung der Teilchen mit verschiedenen Grössen und Dichten während des Förderns weiter gesteigert werden. Diese Varianz oder Streuung in der Teilchengrösse oder -dichte ist erstmals als ernstes Problem erkannt und bei der grosstechnischen Herstellung von Schaumstoffteilchen untersucht worden. Dieses Problem tritt besonders deutlich auf, wenn gasförmige Materialien unter einem Druck von 9,8 bar oder mehr eingeführt und die Verschäumung bis zu einem Verschäumungsverhältnis von mehr als 10 in einem Arbeitsgang durchgeführt wird. Das Verfahren gemäss der Erfindung weist die vorstehend genannten Nachteile nicht auf und ist daher im grosstechnischen Massstab vorteilhaft durchführbar.

Die beschriebenen geschäumten Teilchen aus vernetztem Polyolefinharz können sehr vorteilhaft für die Formgebung in Hohlformen verwendet werden, wobei ausgezeichnete Formteile leicht herstellbar sind. Unter Verwendung der vorstehend beschriebenen geschäumten Teilchen können, nachdem den Teilchen Schäumfähigkeit verliehen worden ist, neuartige Schaumstoffteile durch Pressen in einer Hohlform unter Erhitzen nach üblichen Verfahren hergestellt werden. Wie beispielsweise in Beispiel 3 der US-PS 3 504 068 beschrieben, können die geschäumten Polyolefinteilchen unter Druck durch Erhitzen auf 100 °C oder mehr geschrumpft, die geschrumpften Teilchen unter Druck in eine Hohlform gefüllt werden, worauf der Druck auf Normaldruck entspannt wird und die Teilchen verschäumt werden, wodurch ein Formteil durch Verschmelzung zwischen den Teilchen entsteht. Bei einem anderen Verfahren, das in Spalte 6, Zeile 55, bis Spalte 7, Zeile 7 der genannten Patentschrift beschrieben wird, werden erhitzte geschäumte Polyolefinteilchen in eine Hohlform gefüllt, wodurch der Druck in der

Hohlform zur Zusammendrückung der Teilchen erhöht wird, worauf das Volumen des Hohlraums bei gleichzeitiger Entspannung des Drucks im Hohlraum auf Normaldruck verringert wird, wodurch die Teilchen verschäumt werden und zu einem Formteil verschmelzen. Bei diesen Verfahren können nur Formteile erhalten werden, die ein erheblich niedrigeres Schäumungsverhältnis (d.h. eine höhere Dichte oder ein höheres Raumgewicht) haben als die verwendeten geschäumten Teilchen. Diese Verfahren ermöglichen nur die Herstellung von Formteilen, die ein erheblich niedrigeres Verschäumungsverhältnis (d.h. eine höhere Dichte oder ein höheres Raumgewicht) haben als die eingesetzten geschäumten Teilchen. Ferner ist auf Grund der Überführung oder Zusammendrückung der erhitzten Teilchen das Aussehen der erhaltenen Formteile schlecht, und es ist ausserdem unmöglich, Formteile mit komplizierten Formen oder gutem Polstervermögen herzustellen.

Bei einem anderen bekannten, in der japanischen Auslegeschrift 22 951/1976 beschriebenen Verfahren werden geschäumte Teilchen aus einem vernetzten Polyolefinharz in einer anorganischen Gasatmosphäre bei erhöhter Temperatur unter hohem Druck gehalten, wodurch das anorganische Gas in die Zellen der geschäumten Teilchen gepresst und der Innendruck der Zellen erhöht wird (wodurch den Teilchen Schäumvermögen verliehen wird). Die Teilchen werden dann zur Abkühlung herausgenommen und unmittelbar (wobei Aufrechterhaltung des Innendrucks erforderlich ist) in eine Hohlform gefüllt, die anschliessend erhitzt wird, wodurch die Teilchen unter Bildung des Formteils geschäumt werden. Dieses Verfahren weist jedoch in der Praxis Nachteile bei der Verformung von Harzen, z.B. vernetzten Polyolefinen, auf, da die darin eingepressten Gase leicht entweichen. Bei den meisten grosstechnischen Verfahren stimmt die Fähigkeit des Verfahrens zur Verleihung der Schäumfähigkeit nicht unbedingt mit derjenigen des Formgebungsverfahrens, bei dem die Teilchen verarbeitet werden, überein. Beispielsweise ist es oft erforderlich, die Teilchen, denen Schäumfähigkeit verliehen worden ist, als Rohmaterial zu lagern, wodurch ein grosser Aufwand an Arbeit oder Kosten für die Aufrechterhaltung der Schäumfähigkeit erforderlich ist. Ferner wird die Massenproduktion im grosstechnischen Massstab durch das Erfordernis, dass der Prozess zur Verleihung der Schäumfähigkeit und der Formgebungsprozess räumlich eng beieinanderliegen, im wesentlichen unmöglich gemacht. Ferner liegt der entscheidend wichtige Nachteil dieses Verfahrens in der Schwierigkeit, das Ausmass der verliehenen (oder aufrecht zu erhaltenden) Schäumfähigkeit zu erkennen. Aus diesem Grunde ist es sehr schwierig, die Verschäumung in der Hohlform, die weitgehend von der Schäumfähigkeit abhängt, zu regulieren, so dass sich erhebliche Schwankungen in den hergestellten Schaumformteilen ergeben.

Die Erfindung ist ferner auf die Verwendung der vorstehend beschriebenen geschäumten Teilchen aus vernetztem Polyolefin zur Herstellung von Formteilen gerichtet. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die geschäumten Teilchen aus vernetztem Polyolefinharz auf 40 bis 80% des ursprünglichen Volumens der Teilchen unter Erhitzen oder bei normaler Temperatur zusammengepresst, die in dieser Weise zusammengepressten Teilchen in eine Hohlform, in der nach dem Füllen Normaldruck oder leichter Überdruck herrschen kann, gefüllt und die Teilchen in der Hohlform mit Wasserdampf bei 110 bis 130 °C direkt erhitzt. In gewissen Fällen können die erhaltenen Formteile in einer Trockenkammer, die auf eine geeignete Temperatur eingestellt ist, gehalten werden.

Das beschriebene Verfahren zur Herstellung von Formteilen hat gegenüber bekannten Verfahren die folgenden Vorteile:

1) Die Presszeit kann verkürzt werden, weil die Formgebung bei einer niedrigeren Temperatur während einer kürzeren Zeit möglich ist.

2) Das Formgebungsverfahren ist einfach und besteht aus

einer wirtschaftlicheren und wirksameren Kombination von Stufen, da die geschäumten Teilchen unmittelbar vor der Formgebung lediglich zusammengepresst und in eine Hohlform gefüllt werden.

3) Die Formteile weisen gleichmässige Qualität auf, weil keine periodische Änderung der Schäumbarkeit der geschäumten Teilchen auftritt.

4) Produkte mit geringerer Dicke oder mit komplizierten Formen können hergestellt werden, weil die geschäumten Teilchen im zusammengepressten Zustand in die Hohlform gefüllt werden, ohne dass sie erhitzt werden.

5) Aufgrund der ausgezeichneten Gleichmässigkeit und Verschmelzung der in die Hohlform gefüllten Teilchen weist das erhaltene Produkt ausgezeichnetes Polstervermögen auf.

Diese Vorteile können durch geeignete Wahl des Zusammendrückungskoeffizienten der zu verwendenden geschäumten Teilchen noch vergrössert werden. Durch den Druck des Wasserdampfes, der zum direkten Erhitzen der geschäumten Teilchen in eine Hohlform auf etwa 110 °C bis 130 °C verwendet wird, werden die geschäumten Teilchen selbst unter Druck in geeigneter Weise deformiert, um den Wasserdampf bis in das Innere der Hohlform eindringen zu lassen, wodurch die gesamten geschäumten Teilchen in der Hohlform im wesentlichen der gleichen Hitze ausgesetzt werden und gleichzeitig in kurzer Zeit verschäumt werden. Ferner kann eine niedrigere Temperatur zum Erhitzen der Form angewandt werden, so dass auch die Abkühlzeit verkürzt wird.

Die beschriebenen geschäumten Teilchen aus vernetztem Polyolefinharz können zu Produkten geformt werden, die ebenfalls neu sind, aus geschäumten Teilchen aus vernetztem Polyolefinharz bestehen, die zu einem Stück zwischen den geschäumten Teilchen dicht miteinander verklebt sind. Das Formteil hat eine durchschnittliche Dichte oder ein Raumgewicht von 0,12 bis 0,028 g/cm³ und eine Stauchhärte bei 25% Zusammendrückung, pro Dichteeinheit (g/cm³) von 140 bis 180 N/cm² und ist an der Oberfläche glatt im wesentlichen ohne Defekte an den Ecken und Kanten selbst an dünnen Teilen, z.B. bei einem Formteil, das wenigstens einen Teil mit einer Dicke von wenigstens 3 bis 6 mm aufweist.

Als Polyolefinharze werden für die Zwecke der Erfindung beispielsweise Äthylenhomopolymere, z.B. Polyäthylen von hoher Dichte, Polyäthylen von mittlerer Dichte oder Polyäthylen von niedriger Dichte oder ihre Gemische, und Äthylencopolymerisate mit einem Äthylengehalt von 80% oder mehr, z.B. Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisate, Äthylen-Acrylsäureester-Copolymerisate und Äthylen-Methacrylsäureester-Copolymerisate, verwendet. Der Schmelzindex des verwendeten Polyolefinharzes unterliegt keiner besonderen Begrenzung, liegt jedoch im allgemeinen im Bereich von 1,0 bis 45.

Die Vernetzung des Polyolefinharzes, aus dem die als Ausgangsmaterial dienenden Teilchen aus vernetztem Polyolefinharz bestehen, kann nach beliebigen üblichen bekannten Verfahren unter Verwendung von Vernetzungsmitteln, z.B. organischen Peroxyden, oder durch Elektronenbestrahlung erfolgen. Für den grosstechnischen Betrieb wird vorzugsweise ein organisches Peroxyd, z.B. Dicumylperoxyd, 2,5-Dimethyl (2,5-di-*t*-butylperoxy)hexen-3,2 oder α -Dimethyl- α -methyl- α -äthylbenzylperoxyd, als Vernetzungsmittel verwendet. Die Menge dieses Vernetzungsmittels wird zweckmässig in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, dem verwendeten Polyolefinharz und verschiedenen gewünschten Eigenschaften des geschäumten Produkts gewählt, liegt jedoch im allgemeinen im Bereich von 0,35 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Harz. Die Vernetzungsreaktion kann in beliebiger üblicher Weise, z.B. durch Dispergieren und Erhitzen der das organische Peroxyd enthaltenden Harzteilchen in einem wässrigen Medium durchgeführt werden. Die vernetzten Harzteilchen sind kugelförmig oder haben die Form von Zylindergranulat, das durch Erhitzen

in die Kugelform überführt werden kann. Ihre durchschnittliche Grösse, ausgedrückt als Kugeldurchmesser, beträgt im allgemeinen 0,5 bis 2,1 mm. Der Gelgehalt des erhaltenen vernetzten Harzes beträgt vom Standpunkt erwünschter Verschäumungseigenschaften zweckmässig 30 bis 70%.

Die beschriebenen geschäumten Teilchen aus vernetztem Polyolefinharz und die daraus hergestellten Formteile können ausserdem Pigmente oder andere darin dispergierte Zusatzstoffe enthalten, die den als Ausgangsmaterial verwendeten Harzen zugesetzt oder auf die Oberflächen der geschäumten Teilchen oder Formteile aufgebracht oder geschichtet werden.

Nachstehend werden die hier gebrauchten Ausdrücke definiert und die Prüf- und Messmethoden ausführlich beschrieben.

1) Teilchendurchmesser

Die geschäumten Teilchen werden projiziert (10fache Vergrösserung), und der Durchmesser des Aussenkreises, der das projizierte Bild berührt, wird für jeweils 100 Teilchen oder mehr gemessen und als durchschnittlicher Durchmesser berechnet.

2) Zusammendrückungskoeffizient

Dieser Koeffizient wird mit Hilfe der folgenden Formel ermittelt:

$$\text{Zusammendrückungskoeffizient} = \frac{S}{R \times F}$$

Hierin ist S die Gesamtenergie für die Zusammendrückung unter einem Druck von 1 bar.

Geschäumte Teilchen werden in Wasser in einem Messzylinder getaucht, der mit Luft unter Druck gebracht werden kann, um das Volumen (V_0) der geschäumten Teilchen zu messen. Dann wird die Luft in den Messzylinder komprimiert z.B. auf 0,3 oder 0,5 bar worauf der Luftdruck (P) und das zusammengedrückte Volumen (V) der geschäumten Teilchen gemessen werden. Durch Wiederholung der gleichen Massnahmen nach Erhöhung des Drucks (P) in bestimmten regelmässigen Abständen wird die Beziehung zwischen dem Kompressionsdruck (P bar) und dem Zusammendrückungsgrad ($(V_0 - V)/V_0$) bestimmt, wobei die in der Zeichnung dargestellte Kurve erhalten wird. Dann wird die Gesamtenergie für die Zusammendrückung unter Einwirkung von 1 bar an dieser Kurve durch Integration entsprechend der Fläche S gemessen. Die Zeichnung zeigt ein Beispiel, bei dem die Kurve unter Veränderung des Kompressionsdrucks P in Abständen von 0,5 bar erhalten wurde).

R (durchschnittliches Schäumungsverhältnis)

Das Gewicht W (g) der geschäumten Teilchen wird genau ermittelt. Die Teilchen werden in Wasser in einem Messzylinder getaucht, um das Volumen (V in cm^3) zu messen. Das Raumgewicht oder die Dichte wird aus $\rho_1 = W/V$ bestimmt. Die Teilchen werden in einer Stickstoffatmosphäre 30 Minuten lang bei 160 °C erhitzt, worauf das Raumgewicht oder die Dichte ρ_0 des entgasten Harzes bestimmt wird. Das Schäumungsverhältnis wird aus ρ_0/ρ_1 berechnet, wobei Bruchteile von 0,5 oder mehr als ganze Zahl angesehen werden und der Rest unberücksichtigt bleibt.

F (Fließfähigkeit)

Die geschäumten Teilchen werden 30 Minuten lang in einer Stickstoffatmosphäre bei 160 °C erhitzt. Das erhaltene entgaste Harz wird der Messung unter Verwendung eines Fliesstesters mit einem Durchmesser von 1 mm und einer Länge von 6 mm (flacher Eintritt) unter einer Belastung von 150 kg bei 180 °C (5 Minuten lang vorerhitzt) unterworfen. Die Fließfähigkeit des Harzes wird als Fallgeschwindigkeit des Kolbens (cm/min.) angegeben. Die Fließfähigkeit des Harzes ist ein charakteristischer Wert, der die Neigung des Harzfilms, den die geschäum-

ten Teilchen darstellen, zu Deformierung durch eine äussere Kraft, insbesondere die Neigung zu Deformierung durch die Temperatur und die dynamische Kraft des Heizmediums beim Pressen in der Hohlform darstellt. Bei den in den Beispielen 5 beschriebenen Versuchen wurde der Fliesstester der Firma Shimadzu Manufacturing Co., Japan, verwendet.

3) Formbarkeit oder Verpressbarkeit

Eine Testform in Kastenform mit einer Grösse von 300 × 600 × 80 mm und einer Dicke des Bodens von 8 mm und einer Dicke der Aussenwände von 25 mm mit Trennwänden (eine in Längsrichtung und 24 in Seitenrichtung) mit einer Dicke von je 6 mm und einer Höhe von je 25 mm wird hergestellt. Der Grad der Ausfüllung in den abgetrennten Teilen und der Ausfüllung 15 in den Kantenteilen des Kastenbodens sowie die Dauer des Heisspressens werden ermittelt.

Füllung an schmalen Teilen

Proben, die im Abstand von 10 mm von der Oberseite der 20 abgetrennten Teile in der vorstehend beschriebenen Testform geschnitten sind, werden in Wasser getaucht, um ihr Volumen zu messen. Der Prozentsatz relativ zum theoretischen Formvolumen wird bestimmt. Die Ergebnisse werden wie folgt bewertet:

Bewertung	Füllung in %
O	98% oder mehr
Δ	weniger als 98%, 90% oder mehr
X	weniger als 90%

Formenfüllung an Kantenteilen

Die Zahl der Fehlstellen von 2 mm oder mehr pro 300 mm 35 Kantenlinie wird gezählt und wie folgt bewertet:

Bewertung	Füllungsgrad (Zahl der Fehlstellen pro 300 mm)
O	weniger als 10
Δ	10 oder mehr, weniger als 25
X	25 oder mehr

Formgebungszeit

Die Formgebung erfolgt unter Veränderung der gesamten 45 Heizzeit für das Erhitzen einer Seite (maximaler Dampfdruck 0,3 bar) und für das Erhitzen beider Seiten (maximaler Wasserdampfdruck 1,0 bar), um die Mindestdauer des Erhitzens in der Form zu ermitteln, bevor Pressfehler, z.B. Schrumpfung oder 50 Einfallstellen, in dem geformten Produkt erscheinen. Die Bewertung erfolgt in der nachstehend beschriebenen Weise. Die Anwesenheit von Einfallstellen oder Mulden ist festzustellen, wenn das Verhältnis des Volumens des geformten Produkts, gemessen nach Stehenlassen für 24 Stunden nach der Formgebung, zum Volumen des Hohlraums der Form weniger als 0,8 55 beträgt.

Bewertung Ausheizzeit in der Form, s

O	weniger als 15
Δ	15 oder mehr, weniger als 20
X	20 oder mehr

4) Qualität des geformten Produkts

Das geformte Produkt wird auf Aussehen, innere Verschmelzung und Verschmelzung an schmalen Teilen bewertet. Aussehen: Die Zahl von Fehlstellen einer Tiefe von 2 mm

oder mehr wird am flachen Teil des geformten Produkts ermittelt und wie folgt bewertet:

Bewertung *Aussehen*
Zahl von Fehlstellen/100 cm²

O weniger als 3
 Δ 4 bis 20
 X 21 oder mehr

Innere Verschmelzung: Der Aussenwandteil der vorstehend beschriebenen Testform wird abgeschnitten und bis zu einer Tiefe von 5 cm 24 Stunden lang in Wasser getaucht, herausgenommen, an der Oberfläche mit Äthanol gewaschen, 1 Stunde lang bei 35 °C getrocknet und gewogen. Die aufgesaugte Wassermenge pro Volumeneinheit der Probe wird berechnet und wie folgt bewertet:

Bewertung *Wasseraufsaugung (Vol.-%)*

O weniger als 0,4%
 Δ 0,4% oder mehr, weniger als 1,2%
 X 1,2% oder mehr

Verschmelzung an schmalen Teilen

Die abgeflachten Abschnitte des geformten Produkts werden abgeschnitten. Ihre Zugfestigkeit wird gemessen und wie folgt bewertet:

Bewertung *Varianz* der*
Zugfestigkeit (n=10)

O weniger als 10%
 Δ 10–20%
 X mehr als 20%

$$* \text{Varianz} = \frac{\text{Maximaler Wert} - \text{minimaler Wert}}{\text{Mittlere Festigkeit}} \times 100$$

5) *Gesamtbewertung*

Bewertung

⊙ für alle geprüften Eigenschaften O
 O nicht mehr als drei Bewertungen Δ ohne Bewertung X
 Δ 4 oder mehr Bewertungen Δ, keine Bewertung X
 X wenigstens eine Bewertung X

6) *Gelgehalt*

Die Harzteilchen werden in Toluol getaucht und 24 Stunden lang am Rückfluss erhitzt. Der Extraktückstand wird in Gew.-% angegeben.

7) *Grösse der Zellen der geschäumten Teilchen*

Das geschäumte Teilchen wird durchgeschnitten. Die Schnittfläche wird unter dem Mikroskop beobachtet, wobei die Zahl der Zellen pro mm² an 5 Stellen ermittelt wird. Aus der Zahl der Zellen wird der Durchschnittswert berechnet.

8) *Anteil der geschlossenen Zellen in %*

Die geschäumten Teilchen werden in eine wässrige Lösung, deren Oberflächenspannung durch Zusatz eines Tensids herabgesetzt worden ist, 24 Stunden lang bei 23 °C getaucht und dann zur Entfernung des an der Oberfläche haftenden Wassers mit Äthylalkohol gewaschen und getrocknet, worauf die Gewichtsänderung ermittelt wird.

$$\text{Anteil der geschlossenen Zellen in \%} = 1 - \frac{\Delta W}{V - (W/d)} \times 100$$

ΔW = Gewichtszunahme nach Eintauchen in Wasser (g)

V = Volumen der Teilchen (cm³)

W = Ursprüngliches Gewicht der Teilchen (g)

d = Dichte des Harzes der Teilchen (g/cm³)

9) *Schmelzindex (M.I.)* gemäss ASTM D-1238-65T

10

10) *Varianz im Schäumungsverhältnis der geschäumten Teilchen*

Willkürlich von der Charge genommene Proben von je 50 g werden mit einem Messinstrument von Siebtyp zur Bestimmung der Teilchendurchmesserverteilung klassiert. Das durchschnittliche Schäumungsverhältnis (T) der Teilchen auf dem Sieb, auf dem die grösste Menge der Teilchen zurückbleibt, das durchschnittliche Schäumungsverhältnis (M) aller geschäumten Teilchen, die grösser sind als die auf dem Sieb zurückgebliebenen Teilchen, und das durchschnittliche Schäumungsverhältnis (N) aller geschäumten Teilchen, die kleiner sind als die auf dem genannten Sieb zurückgebliebenen Teilchen, werden bestimmt.

$$\text{Varianz im Schäumungsverhältnis} = \frac{M - N}{T} \times 100 (\%)$$

25 Die nachstehenden Teil- und prozentualen Konzentrationsangaben sind gewichtsmässig.

Beispiel 1

100 Teile Polyäthylen von niedriger Dichte in Granulatform (Dichte 0,921 g/cm³, Schmelzindex 2,5) und 0,45 Teile Dicumylperoxyd werden in Wasser in Gegenwart eines Dispersionsstabilisators dispergiert. Die Dispersion wird innerhalb von 2 Stunden auf 160 °C erhitzt und dann 30 Minuten lang bei 160 °C gehalten, wobei vernetzte Polyäthylenharzteilchen, die im wesentlichen kugelförmig sind und einen Teilchendurchmesser von 0,7 mm und einen Gelgehalt von 55% haben, erhalten werden.

Die in der beschriebenen Weise hergestellten Teilchen werden dann mit Dichlordifluormethan im Überschuss bei 80 °C 30 Minuten lang unter einem Druck von 26,5 bar behandelt, wobei sie mit 15% Dichlordifluormethan durchimprägniert werden. Die imprägnierten Teilchen werden geschäumt, indem sie mit Wasserdampf von 120 °C 14 Sekunden lang behandelt werden, wobei vorgeschäumte Teilchen aus vernetztem Polyäthylen mit einem Schäumungsverhältnis von 4 erhalten werden.

Die vorgeschäumten Teilchen werden 4 Stunden lang in Druckluft von 8,83 bar bei 70 °C gehalten, wodurch Luft in die vorgeschäumten Teilchen gepresst wird. Anschliessend werden sie verschäumt, indem sie mit Wasserdampf 12 Sekunden lang auf 107 °C erhitzt werden, wobei geschäumte Teilchen mit einem Schäumungsverhältnis von 23 erhalten werden.

Die verschäumten Teilchen werden eine Woche lang bei normaler Temperatur unter Normaldruck stehen gelassen und haben dann einen Zusammendrückungskoeffizienten von $3,5 \times 10^{-3}$ (S-Wert = 0,25, Fließfähigkeit des Harzes = 3,1). Ihr Teilchendurchmesser beträgt 2 mm.

Die verschäumten Teilchen werden unmittelbar vor dem Einfüllen in eine Hohlform auf 65% ihres ursprünglichen Volumens zusammengedrückt und unter Hitzeeinwirkung verformt, während sie in der Hohlform im zusammengedrückten Zustand eingeschlossen sind. Die Formbarkeit und die Qualität des Formteils werden bewertet. Eine Presse vom Typ «ECHO-120» (Hersteller Toyo Metal and Machinery Co., Japan) wird verwendet. Das geformte Produkt hat ein mittleres Schäumungsverhältnis von 24, eine Formenfüllung am schmalen Teil von 98% und 5 Fehlstellen am Kantenteil. Die Formgebungszeit beträgt 10 Sekunden (maximaler Wasserdampfdruck 0,98 bar); Aussehen, ausgedrückt als Zahl der Fehlstellen: 3; Verschmel-

zung im Innern (Wasseraufsaugung) 0,2%; Verschmelzung am schmalen Teil (ausgedrückt als Zugfestigkeit) $33,35 \pm 1,47 \times 10^{-2} \text{ N/mm}^2$. Die Ergebnisse der Bewertung sind in Tabelle 1 (Versuch 1) genannt.

In Tabelle 1 sind ferner die Eigenschaften und Ergebnisse der Bewertung verschiedener geschäumter Teilchen genannt, die in der vorstehend beschriebenen Weise, jedoch mit vernetz-

ten Polyäthylenharzteilchen von verschiedener Grösse und mit verschiedenen Schäumungsverhältnissen der vorgeschäumten Teilchen hergestellt wurden. Bei den Versuchen 4, 5, 6, 8, 10 und 11 wurde jedoch Polyäthylen von niedriger Dichte (Dichte $0,915 \text{ g/cm}^3$, Schmelzindex 20) als Ausgangsmaterial verwendet.

Tabelle 1

Versuch Nr.	\varnothing_o^* mm	R_p^{**}	Geschäumte Teilchen			Formbarkeit Formenfüllung			Qualität des Formteils			Gesamtbewertung
			R^{***}	\varnothing^{****} mm	C^{*****} $\times 10^3$	Schma- ler Teil	Kanten- teil	Press- dauer	Aus- sehen	Verschmelzung		
										innen	am schma- len Teil	
1	0.7	4.1	23	2.0	3.5	O	O	O	O	O	O	⊙
2	1.4	7.3	23	3.9	2.2	O	O	O	O	O	O	⊙
3	1.5	9.0	27	4.5	2.2	O	O	O	O	O	O	⊙
4	1.0	9.0	32	3.1	3.6	O	O	O	O	O	O	⊙
5	1.4	9.0	32	4.5	2.5	O	O	O	O	O	O	⊙
6	0.5	6.5	18	1.4	3.1	O	O	O	O	Δ	O	O
7	2.1	9.0	18	5.5	1.6	Δ	O	O	Δ	O	Δ	O
8	0.5	3.5	22	1.4	4.0	O	O	O	O	Δ	O	O
9	1.8	6.3	29	5.5	1.6	Δ	O	O	Δ	O	Δ	O
10	1.0	9.0	37	3.3	4.0	O	O	O	O	Δ	O	O
11	1.7	5.4	37	5.5	2.5	Δ	O	O	Δ	O	Δ	O

*) (\varnothing_o = Teilchendurchmesser des vernetzten Harzes;

**) R_p = Schäumungsverhältnis der vorgeschäumten Teilchen;

***) R = Schäumungsverhältnis der geschäumten Teilchen;

****) \varnothing = Teilchendurchmesser der geschäumten Teilchen;

*****) C = Zusammendrückungskoeffizient

Vergleichsversuch 1

Zu 100 Teilen der auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise hergestellten Teilchen aus vernetztem Polyäthylen mit einem Teilchendurchmesser von 1,5 mm werden 20 Teile Dichlordifluormethan gegeben, worauf die Imprägnierungsbehandlung eine Stunde lang bei 80 °C durchgeführt wird. Hierbei werden schäumbare Teilchen, die 15% Dichlordifluormethan enthalten, erhalten.

Diese Teilchen werden 14 Sekunden lang mit Wasserdampf auf 125 °C erhitzt, wobei geschäumte Teilchen mit einem Schäumungsverhältnis von 13 und einem Teilchendurchmesser von 3,5 mm erhalten werden. Die erhaltenen geschäumten Teilchen haben einen Zusammendrückungskoeffizienten von $1,2 \times 10^{-3}$ ($S = 0,048$, Fließfähigkeit des Harzes = 3,1). Der Versuch zur Bewertung der Formbarkeit und der Qualität des geformten Produkts hat die folgenden Ergebnisse: Formenfüllung

an schmalen Teilen 98%; Zahl der Fehlstellen an den Kanten-
teilen = 10; Pressdauer 13 Sekunden; Aussehen, ausgedrückt
als Zahl der Fehlstellen = 4; innere Verschmelzung = 0,6%
(Wasserabsorption); Verschmelzung am schmalen Teil, ausge-
drückt als Zugfestigkeit: $30,4 \pm 1,96 \times 10^{-2} \text{ N/mm}^2$. Die
Ergebnisse dieser Bewertung sind in Tabelle 2 (Versuch 1) ge-
nannt.

Verschiedene geschäumte Teilchen werden auf die vorstehend beschriebene Weise aus vernetzten Harzteilchen unterschiedlicher Grösse hergestellt. Die Ergebnisse der Bewertung dieser Teilchen sind ebenfalls in Tabelle 2 genannt. Bei den Versuchen 5 bis 9 hat das als Ausgangsmaterial verwendete Polyäthylen eine Dichte von $0,915 \text{ g/cm}^3$ und einen Schmelzindex von 20. Bei den Versuchen 5 und 7 werden die geschäumten Teilchen durch ähnliche zweistufige Verschäumung, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

Tabelle II

Versuch Nr.	\varnothing_o^* mm	R_p^{**}	Geschäumte Teilchen			Formbarkeit Formenfüllung			Qualität des Formteils			Gesamtbewertung
			R^{***}	\varnothing^{****} mm	C^{*****} $\times 10^3$	Schma- ler Teil	Kanten- teil	Press- dauer	Aus- sehen	Verschmelzung		
										innen	am schma- len Teil	
1	1.5	—	13	3.5	1.2	O	Δ	O	Δ	Δ	Δ	Δ
2	2.0	—	20	5.5	1.0	Δ	Δ	Δ	Δ	X	Δ	X
3	2.0	—	29	6.0	1.3	X	O	Δ	Δ	Δ	X	X
4	2.1	—	28	6.5	0.9	X	Δ	X	Δ	Δ	X	X
5	0.5	2.5	13	1.2	3.4	O	O	O	O	X	Δ	X
6	0.4	—	22	1.2	4.2	O	O	O	Δ	X	Δ	X
7	0.9	12	37	3.0	4.2	O	O	O	Δ	X	Δ	X

Tabelle II (Fortsetzung)

Versuch Nr.	Ø _o * mm	R _p **	Geschäumte Teilchen			Formbarkeit Formenfüllung			Qualität des Formteils			
			R***	Ø**** mm	C***** × 10 ³	Schma- ler Teil	Kanten- teil	Press- dauer	Aus- sehen	Verschmelzung		Gesamt- bewer- tung
									innen	am schma- len Teil		
8	1.1	-	39	3.7	4.0	O	O	O	Δ	X	Δ	X
9	1.7	-	39	5.9	2.3	Δ	O	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ

- *) Ø_o = Teilchendurchmesser des vernetzten Harzes;
- **) R_p = Schäumungsverhältnis der vorgeschäumten Teilchen;
- ***) R = Schäumungsverhältnis der geschäumten Teilchen;
- ****) Ø = Teilchendurchmesser der geschäumten Teilchen;
- *****) C = Zusammendrückungskoeffizient

Beispiel 2

Unter Verwendung eines Polyäthylens von niedriger Dichte (Dichte 0,921 g/cm³, Schmelzindex 3,5) werden vernetzte Harzteilchen mit einem Durchmesser von 1 mm auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise hergestellt. Aus den vernetzten Harzteilchen werden verschiedene vorgeschäumte Teilchen mit verschiedenen Schäumungsverhältnissen hergestellt, aus denen dann durch weitere Verschäumung geschäumte Teilchen hergestellt werden. Die Schäumungsverhältnisse der geschäumten Teilchen, die Varianzen der Schäumungsverhältnisse und die

Zusammendrückungskoeffizienten sind in Tabelle 3 genannt.
 20 Wie die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, ist es vorzuziehen, zuerst die Teilchen bis zu einem Schäumungsverhältnis von 3 bis 9 vorzuschäumen und dann die vorgeschäumten Teilchen bis zu einem Schäumungsverhältnis von 18 bis 37 zu verschäumen, um die Varianz oder Streubreite im Schäumungsverhältnis kleiner zu gestalten. Vorzugsweise wird zuerst auf ein Schäumungsverhältnis von 4 bis 7 und dann auf ein Schäumungsverhältnis von 18 bis 37 verschäumt.

Tabelle 3

Versuch-Nr.	Schäumungsverhältnis bei Vorschäumung	Schäumungsverhältnis	Geschäumte Teilchen Varianz, %	Zusammendrückungskoeffizient × 10 ³
1	10	37	40	3.5
2	10	35	38	3.0
3	9.0	37	20	4.0
4	9.0	35	18	3.6
5	9.0	32	11	2.5
6	7.0	37	14	4.0
7	7.0	32	10	3.5
8	7.0	23	8.5	2.2
9	7.0	18	9.2	3.0
10	4.0	23	9.3	2.6
11	4.0	18	11	1.6
12	3.0	18	18	2.4
13	3.0	13	15	1.4
14	2.3	21	36	1.0

Beispiel 3

Unter Verwendung verschiedener Polyolefinharze wurden die nachstehend beschriebenen geschäumten Teilchen hergestellt:

1) Ein Polyäthylen von hoher Dichte (Dichte = 0,951 g/cm³ Schmelzindex = 10) wird zu im wesentlichen kugelförmigen Teilchen geformt. Diese Teilchen werden mit Elektronenstrahlen behandelt, wobei vernetzte Polyäthylenteilchen mit einem Gelgehalt von 40% erhalten werden. Anschliessend werden die vernetzten Polyäthylenteilchen bei 40 °C eine Stunde lang unter Druck mit Dichlortetrafluoräthan imprägniert, worauf sie 20 Sekunden lang mit Wasserdampf auf 140 °C erhitzt werden, wobei primär geschäumte Teilchen mit einem Schäumungsverhältnis von 7 erhalten werden. Diese primäre geschäumten Teilchen werden 8 Stunden lang bei 90 °C in einer Luftatmosphäre unter einem Druck von 9,3 bar gehalten, wodurch die Luft in die Teilchen gepresst wird. Anschliessend werden die Teilchen 15 Sekunden lang mit Wasserdampf auf 140 °C erhitzt, wobei sekundär geschäumte Teilchen mit einem Schäu-

50

ungsverhältnis von 24 erhalten werden. Diese geschäumten Teilchen haben die in Tabelle 4 genannten Eigenschaften.

2) Unter Verwendung der in Tabelle 4 genannten Harze werden verschiedene geschäumte Teilchen auf die vorstehend in Absatz (1) beschriebene Weise hergestellt. Die folgenden Heizbedingungen werden für die Verschäumung der verschiedenen Harze angewendet:

Polyäthylen (Dichte 0,915 g/cm ³ Schmelzindex 10)	10 bis 20 S auf 120 °C
Polyäthylen (Dichte 0,921 g/cm ³ Schmelzindex 3,5)	10 bis 20 S auf 120 °C
Polyäthylen (Dichte 0,926 g/cm ³ Schmelzindex 20)	10 bis 20 S auf 120 °C
65 Methylacrylat (10%)-Äthylen (90%), Schmelzindex 3,0	10 bis 20 S auf 125 °C
Vinylacetat (10%) - Äthylen (90%) Schmelzindex 2,5)	10-15 S auf 90 °C

Tabelle 4

Polymerisat	Teilchen- durch- messer	Schäu- mungs- verhältnis	Varianz	Zusammen- drückungs- koeffizient
Polyäthylen (Dichte 0,951 g/cm ³ Schmelzindex 10)	3,5 mm	24	17	1800
Polyäthylen (Dichte 0,915 g/cm ³ Schmelzindex 10)	3,5 mm	24	8,5	2300
Polyäthylen (Dichte 0,921 g/cm ³ Schmelzindex 3,5)	3,5 mm	24	8,3	2600
Polyäthylen (Dichte 0,926 g/cm ³ Schmelzindex 20)	3,5 mm	24	8,4	2400
Methylacrylat (10%)-Äthylen (90%)-Copolymeri- sat (Schmelz- index 3,0)	3,5 mm	24	9,2	1600
Vinylacetat (10%)- Äthylen (90%)- Copolymerisat (Schmelzindex 2,5)	3,5 mm	24	20	3600

Beispiel 4

Die gemäss Beispiel 1 hergestellten vorgeschäumten Teilchen werden unter den nachstehend genannten Bedingungen

³⁵ behandelt, um ihnen Schäumbarkeit zu verleihen, worauf die sekundäre Verschäumung vorgenommen wird.

Tabelle 5

Bedingungen zur Verleihung der Schäumbarkeit	1	2	3	4	5
<i>Zugesetztes Gas</i>	Dichlordi- fluormethan	Propan	Dichlor- difluor- methan (20%) Stickstoff (80%)	Stick- stoff	Luft
Druck (bar)	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8
Temperatur, °C	45	28	80	80	80
Zeit, Stunden	6	8	4	4	4
<i>Sekundäre Verschäumung</i>					
Druck des Heissdampfes, bar	0,49	0,49	0,32	0,31	0,30
Heizdauer, Sekunden	30	30	30	25	24
<i>Eigenschaften des geschäumten Produkts</i>					
Schäumungsverhältnis	25	25	30	30	30
Varianz, %	35	30	10,0	9,5	9,3
Zusammendrückungskoeffizient	1800	1600	2900	2800	2800

Wie die Ergebnisse in Tabelle 5 zeigen, ist bei Verwendung eines organischen Gases als Treibgas der zum Verschäumen notwendige Wärmegehalt auf Grund der latenten Wärme zum Verdampfen des organischen Gases höher, wodurch die Streubreite grösser wird. Ferner unterscheiden sich die ge-

⁶⁵ schäumten Teilchen, denen die Schäumfähigkeit verliehen wird, in der Wärmeleitfähigkeit, so dass während der zweiten Verschäumung verschiedene Zellstrukturen gebildet werden. Hierdurch wird der Zusammendrückungskoeffizient niedriger.

Beispiel 5

Unter Verwendung der gemäss Beispiel 1 hergestellten sekundär geschäumten Teilchen werden durch Pressen verschiedene Formteile hergestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 genannt. Die verwendete Hohlform hat die Form eines Kastens mit den Aussenabmessungen $300 \times 300 \times 100$ mm. Die Dicke der Aussenwand beträgt 25 mm. Innen sind zwei Trennwände (2×2 Platten) einer Dicke von 9 mm vorhanden. Die Formge-

bung wird unter einem maximalen Wasserdampfdruck von 0,98 bar während des Erhitzens durchgeführt. Um Verlust der Schäumfähigkeit durch Diffusion der in die Teilchen gepressten Gase zu vermeiden, werden die Teilchen, denen Schäumfähigkeit verliehen wurde, nacheinander portionsweise in den der Formung entsprechenden Mengen entnommen und dann unmittelbar zur Heissverformung in die Hohlform gefüllt.

Tabelle 6

Sekundär geschäumte Teilchen:	1	2	3	4	5	6	7
Durchmesser, mm	3,9	3,9	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Schäumungsverhältnis	23	23	32	32	32	32	32
Zusammendrückungskoeffizient ($\times 10^3$)	2,2	2,2	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Verleihung der Schäumfähigkeit Zugesetztes Treibgas	Dichlor- difluor- methan	Luft	–	–	–	–	–
Behandlungsdruck, bar	12,7	9,8	–	–	–	–	–
Behandlungstemperatur, °C	65	65	–	–	–	–	–
Behandlungszeit, min	30	20	–	–	–	–	–
Methode der Zusammendrückung:	–	–	Druckluft				
Verringerung des Teilchen- volumens durch Zusammendrückung	–	–	20	30	40	50	60
Behandlungstemperatur, °C	–	–	23	23	23	23	23
Behandlungszeit, Sekunden	–	–	10	15	20	25	30
Formbarkeit							
Formenfüllung im schmalen Teil	O	O	O	O	O	O	O
Formenfüllung im Kantenteil	O	O	O	O	O	O	O
Pressdauer, Sekunden	20 60	10 20	8	10	10	12	15
Eigenschaften des Produkts							
Aussehen	Δ O	Δ O	O	O	O	O	O
Innere Verschmelzung	X Δ	X Δ	O	O	O	Δ	Δ
Verschmelzung am schmalen Teil	Δ O	Δ O	Δ	O	O	Δ	Δ
Raumgewicht, g/cm ³	0,033	0,033	0,032	0,033	0,035	0,040	0,043

Beispiel 6

Die folgenden Versuche werden durchgeführt, um die Bereiche der für die Formbarkeit erforderlichen verschiedenen Parameter zu bewerten.

Für die Prüfung wird eine Kastenform mit den Aussenabmessungen $200 \times 400 \times 100$ mm und einer Aussenwanddicke von 20 mm verwendet. In der Hohlform sind 160 mm lange und 50 mm hohe Trennwände mit einer Dicke von 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 bzw. 15 mm in Abständen von 34 mm angeordnet. Bei jeder Formgebung wird unter den für die jeweiligen geschäumten Teilchen optimalen Bedingungen erhitzt. Die Dicke der Trennwand, in der die Formenfüllung mit den Teilchen 98% oder

mehr beträgt, die Zahl der Fehlstellen pro 300 mm Innenkante der Wandoberfläche, die Zahl der Pressfehler pro 100 cm² des Kastenbodens und die Stauchhärte TnN/cm² bei 25% Zusammendrückung, pro Raumeinheit (g/cm³) der Formteile werden bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 genannt.

Die Ergebnisse in Tabelle 7 zeigen eindeutig, dass die unter Verwendung der geschäumten Teilchen gemäss der Erfindung hergestellten Produkte flexibler sind als die bekannten Schaumstoffteile und dass insbesondere auch Formteile mit Teilen von geringer Dicke mit ausgezeichneten Eigenschaften durch Pressen hergestellt werden können.

Tabelle 7

Versuch Nr.	Geschäumte Teilchen		Bedingungen zur Verleihung der Schäumfähigkeit	Kleinste formbare Dicke, mm	Zahl der Fehlstellen		Stauchhärte (N/cm ²)/ Raumgewicht (g/cm ³)
	Teilchen- durchmesser, mm	Zusammen- drückungs- koeffizient ($\times 10^{-3}$)			am Kan- tenteil	am Boden	
1	2,0	3,5	Zusammendrückung auf 65% vor Einfüllung in die Form wie in Beispiel 1	3	3	2	14
2	3,9	2,2	dto.	4	5	3	180
3	4,5	2,2	dto.	6	4	3	170
4	3,1	3,6	dto.	2	6	2	160
5	5,5	1,6	Beispiel 5, Vers. 2	10	6	3	180
6	3,5	1,2	dto.	6	6	4	230
7	5,5	1,0	dto.	10	7	4	200
8	5,9	2,3	Zusammendrückung auf 65% vor Einfüllung in die Form wie in Beispiel 1	10	8	4	220

